# This Page Is Inserted by IFW Operations and is not a part of the Official Record

### BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

## IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents will not correct images, please do not report the images to the Image Problem Mailbox.

DIALOG(R)File 345:Inpadoc/Fam.& Legal Stat

(c) 2003 EPO. All rts. reserv.

5424441

Basic Patent (No, Kind, Date): JP 61029821 A2 860210 < No. of Patents: 001>

LIQUID CRYSTAL DISPLAY ELEMENT (English)

Patent Assignee: RICOH KK

Author (Inventor): KAMOI SUMIO; ENOMOTO TAKAMICHI; OKUNO ZENJIRO;

**NARUSE SHO** 

IPC: \*G02F-001/133; G09F-009/00 Language of Document: Japanese

Patent Family:

Patent No Kind Date Applic No Kind Date

JP 61029821 A2 860210 JP 84150917 A 840720 (BASIC)

Priority Data (No,Kind,Date): JP 84150917 A 840720

DIALOG(R)File 347:JAPIO

(c) 2003 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

\*\*Image available\*\* 01815721

LIQUID CRYSTAL DISPLAY ELEMENT

PUB. NO.:

**61-029821** [JP 61029821 A]

**PUBLISHED:** 

February 10, 1986 (19860210)

INVENTOR(s): KAMOI SUMIO

ENOMOTO TAKAMICHI

OKUNO ZENJIRO **NARUSE SHO** 

APPLICANT(s): RICOH CO LTD [000674] (A Japanese Company or Corporation), JP

APPL. NO.:

59-150917 [JP 84150917]

FILED:

July 20, 1984 (19840720)

**INTL CLASS:** 

[4] G02F-001/133; G09F-009/00

JAPIO CLASS: 29.2 (PRECISION INSTRUMENTS -- Optical Equipment); 44.9

(COMMUNICATION -- Other)

JAPIO KEYWORD:R003 (ELECTRON BEAM); R007 (ULTRASONIC WAVES); R011

(LIQUID

CRYSTALS); R119 (CHEMISTRY -- Heat Resistant Resins); R124

(CHEMISTRY -- Epoxy Resins); R125 (CHEMISTRY -- Polycarbonate

Resins)

JOURNAL:

Section: P, Section No. 472, Vol. 10, No. 183, Pg. 44, June

26, 1986 (19860626)

#### **ABSTRACT**

PURPOSE: To improve reliability for high-temperature and high humidity by using siloxane for the inside sealing layer of plural sealing layers constituting the outside peripheral sealing part of plastic substrates and using a polymerizable compound having a specific number of polymerizable functional groups such as acryloyl groups for the outside sealing layer. CONSTITUTION: The outside peripheral sealing parts to the plastic substrates 1, 1' are constituted of the plural sealing layers 5, 6. The inside sealing layer 5 thereof is formed of the siloxane adhesive agent and the outside sealing layer 6 is the polymerizable composition consisting essentially of the polymerizable compound having >=3 polymerizable functional groups such as acryloyl groups of methacryloyl groups. The sealing part is constituted of such plural layers. Since the silicone adhesive agent is used for the inside sealing layer 5, no adverse influences are exerted to a liquid crystal 4 and oriented films 3, 3'. The generation of defective orientation is obviated and the leakage of the material is prevented by providing the sealing layer 6 liquid crystal consisting of the polymerizable material containing the acryloyl groups, The reliability is thus improved and the resistance to high temperature and high humidity is improved. Such element is capable of withstanding severe environmental conditions for a long period of time.

### <sup>®</sup> 公開特許公報(A) 昭61-29821

Solnt Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

❸公開 昭和61年(1986)2月10日

G 02 F 1/133 G 09 F 9/00 125

8205-2H H-6731-5C

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

砂発明の名称 液晶表示素子

②特 願 昭59-150917

**愛出 願 昭59(1984)7月20日** 

⑦発 明 者 鴨 井 ⑦発 明 者 榎 本

井澄男本孝道

⑦ 発明者 奥野 ⑦ 発明者 成 善次郎省

の発明者 成 瀬 省の出願人 株式会社リコー

砂代 理 人 弁理士 池浦 敏明

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

#### 班 制 書

#### 1. 発明の名称

被晶表示素子

#### 2.特許競求の範囲

(1) プラスチック基板の外周シール部が複数のシール層より構成され、かつ基板内の内側のシール層はシロキサン系接着剤から形成され、外側のシール層はアクリロイル基及びメタアクリロイル基の中から過ばれる重合性官能基を3個以上有する重合性化合物を主体とする重合性組成物から形成されたものであることを特徴とする液晶表示素子。3、業明の詳細な説明

#### (技術分野)

本発明は被晶表示素子に関するものである。 【従来技術】

被晶表示素子は、所定の電極パターンを有する 2枚の透明な上下基板の間に被晶物質を封入した 構成であり、この上下基板としては透明な電極を つけるための高温処理を考慮して従来ガラスが用 いられ、これをスペーサーを介してエポキシ接

剤あるいは低敵点ガラスハンダで外周部を接着す ることが行われてきた。しかしガラスは欠け易い ため近時、ポリエチレンテレフタレート、ポリカ ーボネート、ポリスルホンなどの可挽性を有する プラスチツクフイルムを基板として用いたものが 開発され、従来のガラス基板に比べ耐衡撃性の向 上、曲面表示が容易、安価である等の利点が挙げ られている。第2回は、このプラスチツク基板の 被晶表示弟子の一例を示し、すなわちプラスチツ ク基板la、la'にホトリソグラフィー等の方法に より透明導電膜2a、2a′を所定の電極形状に形成 したのち配向剤を塗布して配向膜3a、3a′を形成 し、さらにラビングを行い、これら基板la、la' をエポキシ樹脂、アクリル樹脂、シリコーン樹脂 等の接着剤層5aを介して外周部を接着し、内部空 間に被晶4aを充塡したのち被晶注入口を封止して 構成されている。しかし、上記の如く構成された 被晶表示崇子は、接着剤層5aとしてエポキシ系等 の柔軟性に欠ける接着剤を用いた 合には、接着 しなかつたり、接着しても接着脚と基板との弾性

- 2 -

車の差が大きいため表示素子を曲げて用いる場合. または製造工程中に曲げ応力が加わった場合等に 剝離しやすく、従つて、液晶漏れや外部からの不 純物の浸入が起り易い。一方、ウレタン、アクリ ル系等の柔軟性を有する接着剤を用いた場合には、 俊着しなかつたり、接着しても接着剤自体のガス 透過性、水蒸気透過性、液晶の透過性が高いため やはり外部からの不統物の浸入や被晶温れが起り 易く、また、接着剤の成分や不純物が液晶や配向 膜に悪影響を与える場合もある。特開昭57-178221号公 報には、シロキサン結合を有する反応硬化型ポリ マー(以下シリコーン系接着剤という)をシール用 接着剤として用いることが示されている。このシ リコーン系接着剤は、接着力及び被晶や配向膜に 対する影響の点では良好なものであるが、信頼性、 特に高温保存性の点では十分なものとはいえなか つた.

以上のように、従来公知の被晶投示案子においては、シールでの気密性が十分でなくそのため経時劣化、特に高温保存、高温高温保存時における

- 3 -

ル層5の外方に、さらにその内周シール層5に沿つ て別個のシール層6を設けてある。シール層5,6の 空贈部7には、被品が封入されていてもいなくて もよい。このように、シール部を多重構造とする ことにより、柔軟性を有する接着剤を用いた場合 でも、外部からの不執物、ガス等の浸入が防止さ れると共に、セル内部からの液晶もれも減少され る。第1図において、シール関5とシール関6との 間には空隙部7が形成されているが、この空隙部7 は形成しなくてもよく、空隙部7を形成する場合 には、この空骸部7には、被晶を充模封入させる のが好ましい。この場合には、シール部を単に多 重構造とした場合よりも、外部からの不純物やガ ス等の浸入防止効果及びセル内部からの液晶漏れ 防止効果は一層高められたものとなる。さらに、 シール屋5,6間に被晶を封入しない場合には、加 熟によりシール層5,6間の空腺部に存在する空気 が膨張してシール内部に浸入する場合もあるが、 シール暦5,6間に被晶を充填させる場合には、こ のような不都合は全く生じない。

劣化が著しく、実用上未だ満足できるものではな かつた。

#### (目 約)

本発明は、上記従来のものの欠点の無い高気密性が保持されると共に、信頼性上の問題、殊に耐高温性、耐高温高温性に改良された被晶表示素子を提供することを目的とする。

#### 〔槽 成〕

本発明によれば、ブラスチック基板の外間シール部が複数のシール層より構成され、かつ基板内の内側のシール層はシロキサン系接着剤から形成され、外側のシール層はアクリロイル基及びメタアクリロイル基の中から選ばれる重合性化合物を主体とする重合性組成物から形成されたものであることを特徴とする液晶表示素子が提供される。

次に、本発明の被基表示素子の1実施例を第1図に説明すると、1,1′は透明基板、2,2′は酸化インジウム、酸化スズ等からなる透明導電膜、3,3′は配向膜、4は液晶である。5,6はシール部であり、シール関5とシール関6とから構成され、内層シー

- 4 -

太楽明においては、前紀内側のシール類5をシ ロキサン系接着剤で形成し、外側のシール層6を アクリロイル基及びメタアクリロイル基の中から 選ばれる重合性官能基を3個以上有する重合性化 合物を主体とする重合性組成物を用いて形成する。 シロキサン系接着剤層5は、液晶に対しては悪影 響を与えないが、被晶のある成分(低分子量成分) は、被晶セルを高温放置した場合、このシロキサ ン系接着剤層5を通して系外に移行する。この間 顕は、前記の歌部7に被品を充堪することによっ て改良することができるが、80℃以上の高温放 置では未だ満足すべき結果は得られなかつた。そ こで、本発明の場合、外側シール層5の接着剤と して、前記した特別の食合性組成物を用いること により、この問題を解決した。前記したアクリロ イル基やメタアクリロイル基を有する重合性化合 数を含む組成物は これを整外終慮化してシール 層とした場合、100%硬化反応させることが困難 であるため、若干の未反応物が残り、長期間高温 放置すると、基板に対する接着性は充分であるが、

未反応 が原因でシール層の周辺5~1mm程度の部分に配向不良が発生し、ドメインが発生して表示性能が低下する。しかしながら、被晶の低分子量成分に対しては、その系外への移行を十分に防止する効果を有する。従つて、本発明の場合、シロキサン系シール層を含有する重合性組成物から表別したシール層を配設したことにより、配向不助なしたシール層を配設したことにより、配向不助なの問題を生じずかつる。その上、アクリロイル基を含有するので生産性上非常に有利である。

本発明において、シール部の構造は種々のものとすることができ、その例を第3図(a)~(d)に示す。本発明においては、シール部の構造は、接着性及び加工性の点から、第3図(c)で示した構造のものが好ましい。

本発明により被晶セルを作製する場合、シロキ サン系接着剤をスクリーン印刷法で強布し、2枚

- 7 -

ポリエチレン、ポリプロピレン等のピニル系ポリマー、ポリフツ化ピニリデン等の含フツ素樹脂及びそれらの変性体等から形成されたフィルムが挙げられる。これらのプラスチックフィルムの中、特にポリエステルフイルム及びポリエーテルサルフォンの使用が好ましい。また、本発明の原理はガラス基板を用いる液晶表示楽子にも適応し得るもので、基板1,1′の少なくとも一方をガラス基板に関独することもできる。

前記シロキサン系接着剤(又はシリコーン系接着剤)としては、従来公知のものを用いることができる。このようなシロキサン系接着剤は、ケイ素樹脂、即ち、分子中に、式

を有するポリマーで、一般に、シリコーン樹脂と呼ばれ、単独重合体の他、共重合体、変性体、プレポリマー等が包含される。また、このシリコーン分子中にはエポキシ基、アミノ基等の活性基を含有することができる。より具体的には、分子中

の基板1.1′を貼合せ硬化させてシール層5を形成させた後、アクリロイル基やアクリロイル基を含有する蛋合性組成 をデイスペンサー等により外側から印刷するか、又はスクリーンやグラビア印刷法により強布した後、紫外線を、例えば10秒間程度照射して硬化させる。このようにして基板の貼合せを行つた後、液晶を真空系より、セル内に充填し、またシール部にシール層間空隙部7が存在する場合には、その空隙部にも充填する。

本発明において、透明基板1.1'は種々の透明体から構成されるが、この場合の透明基板としては、プラスチックフイルムの使用が好ましく、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等のポリエステルの他、エポキシ機脂、フェノール機脂、ポリイミド、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリエーテルイミド、アセチルセルロース、ポリアミノ酸エステル、デ 呑族ポリアミド等の耐熱性機闘、ポリスチレン、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル、ポリアクリルアミド

- R -

に次式

を有するポリジメチルシロキサン(市販品としては「ダウコーニング200」、「ゼネラルエレクトリックSF69、SF96、SS4107」、「東レシリコンSE1700」等がある)及び分子中に次式

を有するポリメチルフエニルシロキサン(市販品としては、「ゼネラルエレクトリックSF1023、SFSR82、SR112」等がある)などが挙げられ、更に分子中にメチル基、フエニル基以外の官能基を導入したポリマーも使用できる。このようなポリマーとしては、水酸基を導入したポリマー(市販品としては「ゼネラルエレクトリックSR-173、SR-174」がある)、アルコキシ基を導入したポリマー(市販品としては、「ゼネラルエレクトリック

SR191」がある)、シラノール基(-si-OH)を導入したポリマー(市販品としては「ダウコーニング340」がある)、アルキド基を導入したポリマー(市販品としては「ダウコーニングシルキッド50」がある)、-Si-H基を導入したポリマー(市販品としては、「東レシリコンSE1700」がある)等が挙げられる。その他ソディウムメチルシリコネートや、エポキシ基を有するポリマーやフロロシリコーンも使用できる。

上述のようなシロキサン結合を有する反応硬化
型ポリマーをそのまま、或いは一51~8基を導入したポリマーを硬化剤として併用したり、また白金酸塩等の金属酸塩を反応促進剤として添加したり、シリカゲルや酸化チタン等の金属酸化物を着り、シリカゲルや酸化チタン等の金属酸化物を着り、上述のポリマーの異種をブレンドしたり、共量合構造にしたりして、本発明における接着剤として使用される。なお、実際の使用に瞭してもよく、また2液混合型として使用しても良い。

- 11 -

等がある.

$$CH_2OR^2 \qquad CH_2OR^2$$
(3)  $R^3 OCH_2 - C - CH_2 - CH_2 - C - CH_2OR^2$ 

$$CH_2OR^2 \qquad CH_2OR^4$$

この化合物の具体例としては、ジペンタエリス リトールヘキサ(又はペンタ、テトラ)アクリレー ト(又はメタアクリレート)等が挙げられる。

この化合物の具体例としては、メラミンヘキサ (又はベンタ、テトラ)アクリレート(又はメタア クリレート)等が挙げられる。

なお、前記式において、R<sup>1</sup> はアクリロイル又はメタアクリロイル基であり、R<sup>2</sup> は水素、アクリロイル又はメタアクリロイル基であるが、式(3)及び(4)において、R<sup>2</sup> の少なくとも3個はアクリロイル又はメタアクリロイル基である。

本務明の好ましい超機によれば、前記3個以上

本発明で用いるもう一方のシール用接着剤は、アクリロイル基(CH<sub>2</sub> = CH - CO - ) 及びメタアクリロイル基(CH<sub>2</sub> = C(CH<sub>3</sub>) - CO - ) の中から選ばれる重合性官能基を3個以上有する重合性化合物を(そのプレポリマーも包含する) 基材とするものである。この重合性化合物は、一般には、水酸基を3個以上有する従来公知の化合物に対し、アクリル酸又はメタアクリル酸あるいはその反応性誘導体を反応させることによつて容易に得ることができる。その例を以下に示す。

この化合物の具体例としては、トリメチロール プロパントリアクリレート(又はメタアクリレート)等がある。

(2) 
$$R^3 OCH_2 - C - CH_2 OR^3$$
  
 $CH_2 OR^2$ 

この化合物の具体例としては、ペンタエリスリ トールトリアクリレート(又はメタアクリレート)

- 12 -

のアクリロイル又はメタアクリロイル基を有する 重合件化合物(以下、単に電合性化合物ともいう) に対し、補助成分として、この化合物と認和し、 かつ成膜性を有する化合物を添加するのが好まし い。この重合性化合物から得られるシール層は、 基板に対する接着力に未だ十分ではなく、また幾 分脆弱性であるという改良すべき点が残るが、こ の点は成膜性化合物を添加することによつて改良 することができる。この場合、成膜性化合物は、 本発明で用いる重合性化合物と同一条件下で硬化 し掛る電合性化合物(モノマー、ブレポリマーを 含む)の他、高分子化合物自体も適用され、好ま しくは、本発明で用いる重合性化合物の硬化反応 時に、このものに対して反応するものの使用が有 利である。このような成膜性化合物としては、例 えば、以下のものが挙げられる。

(1) モノアクリレート又はメタアクリレート: ラウリルアクリレート(メタアクリレート)、2 -エチルヘキシルアクリレート(メタアクリレート)、2-ヒドロキシエチルアクリレート(メタア クリレート)、1,6-ヘキサンジオールモノアクリレート(メタアクリレート)、ジシクロペンタジエンアクリレート(メタアクリレート)、ヒドロキシプロピルアクリレート(メタアクリレート)、2-ヒドロキシエチルアクリロイル(メタアクリロイル)ホスフィート等。

#### (2) ジアクリレート又はメタアクリレート:

1,3-ブタンジオールジアクリレート、1,4-ブ タンジオールジアクリレート、1,6-ヘキサンジ オールジアクリレート(メタアクリレート)、ジエ チレングリコールジアクリレート(メタアクリレ ート)、ネオペンチルグリコールジアクリレート (メタアクリレート)、ポリエチレングリコールジ アクリレート(メタアクリレート)等。

#### (3) 貮合性プレポリマー:

ポリエステルアクリレート(メタアクリレート)、 ポリウレタンアクリレート(メタアクリレート)、 エポキシアクリレート(メタアクリレート)、ポリ エーテルアクリレート(メタアクリレート)、アル キドアクリレート(メタアクリレート)、ポリオー

- 15 -

ムモノサルフアイド、チオキサン等のイオウ化合物が用いられる。紫外線照射により硬化反応を行う場合、硬化促進剤として、ジーnーブチルアミン等を使用し得るが、アミン銀は一般に表示セル品質に悪影響を与えるため、その使用を省略するのが好ましい。紫外線照射用の光源としては、200~400nmの紫外線を多量に発生する高圧水銀ランプ、メタルハライドランプ、キレノンランプ等の使用が有効である。

本発明により基板上にシール層を形成するには、 前配した3個以上のアクリロイル又はメタアクリ ロイル基を有する重合性化合物(モノマー及びそ のプレポリマーを含む)を含み、補助成分として、 成膜性化合物、重合開始剤等を含み、さらに、希 駅用の有機溶媒を含む重合性組成物を、基板面に 並布し、硬化させる。この場合、希釈用の有機溶 様としては、アルコール、ケトン、エステル、炭 化水業等が単独又は混合物の形で用いられる。

本発明において、シール層5,6の額は0.5~10mm 程度であるが、表示面積を考慮すると、0.5~3mm ルアクリレート(メタアクリレート)等。

#### (4) 高分子化合物

不飽和ポリエステル、アリルスルホアミドボルムアルデヒド樹脂、尿薬ホルムアルデヒド樹脂、 セチルビニルエーテル樹脂、エポキシ樹脂等。

本発明で添加する成骸性化合物の添加量は、耐被品性や接着性との関連で適当に適定される。

なお、本発明でいう成蹊性化合物とは、前配のように、本発明で用いる3個以上のアクリロイル 又はメタアクリロイル基を有する重合性化合物に対し、その接着力や脆弱性を改良するために補助成分をとして添加される2官館以下の重合性化合物又は高分子化合物と定義される。

本発明で用いる重合性化合物は、紫外線や電子線取射により重合硬化されるが、この場合、一般に、 重合開始剤が併用され、例えば、アセトフエノン、ベンゾフエノン、ベンジル、ベンゾイン、ベンゾインエーテル、ベンジルメチルケタノール、ベンゾイルベンゾエート、 αーアシロキシムエステル等のカルボニル化合物、テトラメチルチウラ

- 16 -

の範囲にするのが特に好ましい。シール層5とシール層5との間隔は、0.5~10mm、好ましくは1~5mmであり、空隙部7に被晶を充填する場合、この間隔が余り狭くなると接着剤層同志がシール時に組絡して被晶が充填できなかつたりし、一方、この間隔が余り広すぎると、表示面積を損なうようになる。

本発明においては種々の変更が可能であり、例 えば、シール部は、第1図のように2つのシール層 から構成されるものに限定する必要はなく、3層 以上にすることにより、さらに信頼性の向上した 製品を得ることができる。

#### [効果]

本発明の被晶表示素子は前記の構成であつて、プラスチック基板を用いる被晶表示素子の欠点であった信観性向上の問題、特に、耐高温性、耐高温性、耐高温性において著しく改良されたものであり、例えば、温度80℃、相対温度90%の使用環境にも受期間にわたつて充環耐え得るものである。

(実施例)

次に本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。

#### 実施例1

透明導電膜付きポリカーボネートフィルムにホトリソグラフィーによる所定の電極を形成後、有機チタネート、エボキシ、ナイロンからなる配向膜を形成し、ラピングを行なう。この基板に、東レシリコーク社製、シリコーン系接着剤SE-1700を第1図においてシール層5が得られるようにスクリーン印刷した。同様に配向処理を施した基板と、前記基板とを控径10μmの高分子粒子スペーサーを介して、配向軸が直交するように貼り合わせ、150℃、1時間加熱した。

次に、ジペンタエリスリトールへキサアクリレート50重量部とテトラヒドロフルフリルアクリレート50重量部とペンジルメチルケタノール2重量部を含むメチルセロソルブ溶液を、デイスペンサーにより外側から印刷し、第1回におけるシール層6が得られるように独布し、紫外線により10秒間照射し、硬化させ、第1回に示す構造の空セル

を作製した。次いで、8. Nerck社製自動車用被品 2LI-1565を表示セル部とシール層空隙部内の両 方に真空封入法により封入し、封入口を超音波符 着により封止して、ツイステンドネマチツク型の 液晶表示素子を作製した。この液晶表示素子は長 時間の高温保存試験後でも配向劣化等の目視外観 不良を全く生じなかつた。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1回は本発明の被晶表示素子の断面説明回であり、第2回は従来の被晶表示素子の断面説明図である。第3回(a)~(d)は、シール部構造の断面説明図である。

1,1'・・・基板、2,2'・・・透明導能膜、3,3'・・・ 配向膜、4・・・液晶、5,6・・・シール層。

特許出顧人 株式会社 リ コース イ 理 人 弁理 士 池 瀬 敏 明

- 19 -

- 20

